

Verfahren zur stabilen Aromatisierung von Getränken

Beschreibung

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur stabilen Aromatisierung von Getränken mittels fester, Lösemittel-inerter und mit den Aromastoffen beladener, teilchenförmiger Trägermaterialien mit großer spezifischer Oberfläche.

10 Die Verwendung von Trägermaterialien mit großer spezifischer Oberfläche zur Aromatisierung von Lebensmitteln ist seit langem bekannt.

Aromastoffe sind im allgemeinen komplex aufgebaut und bestehen aus zahlreichen organoleptisch aktiven Verbindungen, deren spezifische Kombination erst die
15 charakteristische Aromanote bildet. Aromastoffe sind aber im unverdünnten Zustand typischerweise instabil und so wurde versucht, sie mit Hilfe von Trägermaterialien zu stabilisieren und somit leichter handhabbar zu machen. Dabei müssen die Trägermaterialien inert oder zumindest reaktionsneutral sein und sie dürfen vor allen Dingen mit den Aromastoffen nicht wechselwirken oder die typische Aromanote
20 verfälschen.

Vor allem im Lebensmittelbereich werden als Trägermaterialien wasserlösliche Feststoffe oder Flüssigkeiten verwendet, wobei im Falle von Flüssigkeiten diese meist in einer festen wasserlöslichen Matrix verkapselt werden. Werden Flüssigkeiten mit an
25 Trägermaterialien gebundenen Aromastoffen versetzt, sollen die verwendeten Trägermaterialien leicht mit den Flüssigkeiten mischbar sein, weshalb sich traditionell als geeignete Trägermaterialien Ethanol, Propylenglykol, Glycerin, vegetabile Öle, Benzylalkohol usw. durchgesetzt haben.

30 Gemäß WO 02/49450 wird zur Aromatisierung von Lebensmittelzubereitungen eine teilchenförmige Aromazusammensetzung eingesetzt, die aus einer festen, wasserlöslichen Matrix besteht, in der die Aromastoffe physikalisch eingeschlossen vorliegen. Bei den Aromastoffen handelt es sich um leicht flüchtige, jedoch von den

- 2 -

natürlichen ätherischen Ölen abweichende Aromen. Als Trägermaterial wird eine ebenfalls leicht flüchtige organische Verbindung gewählt, die unter Atmosphärendruck und bei 25 °C im flüssigen Zustand stabil ist und einen Dampfdruck von mindestens 0,01 mm/hg bei 25 °C sowie einen Siedepunkt zwischen 25 und 250 °C aufweist. Außerdem muss die Dichte < 1,0 g/cc bei 25 °C betragen und die Wasserlöslichkeit darf nicht höher als 10 % bei 25 °C sein. Bevorzugt werden hierfür synthetische Trägermaterialien der Reihe Monoterpene, Kohlenwasserstoffe, Ester und Alkylfuran, wie bspw. d-Limonen, 2-Ethylfuran, 2-Methylfuran oder Ethylacetat.

Aus der internationalen Anmeldung WO 00/16643 sind eingekapselte Riechstoffe und/oder Aromen mit speziellem Freisetungsverhalten bekannt. Die eingekapselten Aromen weisen eine Umhüllung aus modifizierter Zellulose auf, wobei die Zellulose bei Temperaturerhöhung reversibel eine Gelbildung eingeht. Diese Aroma- oder Riechstoffpartikel werden dabei vorzugsweise durch Wirbelschichtsprühgranulation einer wässrigen Emulsion bestehend aus Aroma und hydrophilen Trägern hergestellt. Verwendung finden diese eingekapselten Aromen bei der Herstellung von Lebensmitteln oder Bedarfsgegenständen, insbesondere von Teeaufgussbeuteln, Instantsoßenpulvern, aber auch zur Herstellung von pasteurisierten Getränken. Mit dieser Variante der Aromatisierung von u.a. Getränken wird die sogenannte reversible Thermogelierung ("reversible thermal gelation) von Cellulose-Derivaten ausgenutzt, die als Schutzmatrix für temperaturempfindliche Substanzen verwendet werden. Bei der Herstellung aromatisierter und wasserhaltiger Lösemittel, die einen Erhitzungsprozess durchlaufen, ist es damit möglich, die Aromafreisetzung effektiv zu regeln, da die Freisetzungsrates in der Abkühlphase gezielt zeit- und temperaturabhängig steuerbar ist, bis hin zur vollständigen Kaltwasserlöslichkeit. Die hierbei verwendeten Partikel haben einen Durchmesser zwischen 10 und 5 000 µm.

Im US-Patent 5,482,560 ist ein Aromaträger beschrieben, der im wesentlichen aus β-Dextrin mit definiertem Polymerisationsgrad besteht, wobei das Dextrin aus Stärke gewonnen wurde. Im Vordergrund des Einsatzes dieses Aromaträgerstoffes steht die Aromatisierung von Getränken mit nicht-vollständig wasserlöslichen Aromaölen, von denen zum Zweck der Einkapselung in einem Trockenprodukt mit Hilfe der Dextrine

Emulsionen hergestellt werden können.

Aus der WO 90/08478 ist ein Nahrungsmittelprodukt bekannt, das poröse Polymerkügelchen enthält, welche mit aromatisierenden Komponenten imprägniert
5 sind. Dabei können die kugelförmigen Trägermaterialien, die im wesentlichen mit leicht-flüchtigen Substanzen beladen sind, mit einem wasserlöslichen Überzug beschichtet sein, der zudem unter Einfluss erhöhter Temperaturen schmelzen kann. Als geeignete aromatisierende Agenzien sind ätherische Öle und synthetische Aromastoffe, wie z.B. Citrusöle, Pfefferminzöle und Fruchtesenzen genannt. Die
10 Trägermaterialien können Fertiggetränken, aber auch Konzentraten, die für Flüssiggetränke gedacht sind, zugesetzt werden, wobei die Aromaabgabe an das Getränk während der Lager- oder Transportzeit erfolgt und die Freisetzung durch die Auswahl geeigneter wasserlöslicher Beschichtungen hinausgezögert werden kann. Die porösen Polymerkügelchen selbst bestehen aus Copolymeren von Divinylbenzol und
15 Styrol oder anderen, Lebensmittel-geeigneten Monomeren, wie Estragol, Limonen oder Eugenol.

Die europäische Patentanmeldung 230 504 beschreibt Instantgetränke in Pulver-, Granulat- oder Pastenform, die neben Kakaopulver auch Geschmacks- und/oder
20 Aromastoffe und einen Träger enthalten können, bei dem es sich um ein in Flüssigkeit dispergierbares Protein handelt.

Aus dem Stand der Technik sind somit im Zusammenhang mit der Aromatisierung von Lebensmitteln und insbesondere Getränken ausschließlich organische
25 Verbindungen bekannt, die zum Teil selbst nicht wärme- bzw. hitzestabil sind oder aber eine erhöhte Kaltwasserlöslichkeit aufweisen müssen. Zudem sind die porösen Trägerpartikel zur Aromatisierung über einen längeren Zeitraum mit Beschichtungsmaterialien geccoatet.

Nachteilig sind bei diesen bekannten Trägermaterialien damit hauptsächlich deren Thermolabilität und deren unzureichende Aromaabgabe über einen längeren Zeitraum im nicht-beschichteten Zustand, wobei sich die Trägermaterialien zum Teil in der sie umgebenden flüssigen Matrix auflösen.

Aus diesen bekannten Nachteilen des Standes der Technik hat sich somit für die vorliegende Erfindung die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur stabilen Aromatisierung von Getränken mittels fester, Lösemittel-inerter und mit den Aromastoffen beladener, teilchenförmiger Trägermaterialien mit großer spezifischer Oberfläche bereitzustellen, mit dessen Hilfe die freizusetzenden Aromen insbesondere unter erhöhten Temperaturen über einen längeren Zeitraum stabil gehalten werden und mit dem auch Heißgetränke über längere Zeiträume in gleichbleibender Qualität homogen aromatisiert werden.

Gelöst wurde diese Aufgabe mit einem entsprechenden Verfahren, bei dem als Trägermaterialien anorganische Silicium-, Aluminium- und/oder Kohlenstoff-haltige Verbindungen der Reihe Silikate, Aluminiumoxide und Aktivkohlen eingesetzt werden, die gegebenenfalls Wasseranteile aufweisen.

Überraschenderweise wurde mit diesem Verfahren nicht nur die gewünschte stabile Aromatisierung über längere Zeiträume, z.B. ≥ 1 h, insbesondere ≥ 1 Tag, erreicht, sondern es wurde auch festgestellt, dass die auf dem Trägermaterial gebundenen Aromastoffe sehr reine und intensive Aromanoten entfalten. Zudem war nicht zu erwarten, dass die sonst bei der Aromatisierung von wasserhaltigen Getränken mit ätherischen Ölen auf der Flüssigkeitsoberfläche auftretenden "Ölaugen" vollkommen vermieden werden und dass selbst Heißgetränke nun mit äußerst leicht-flüchtigen Aromastoffen auf einfache Weise stabil aromatisiert werden können.

Für das vorliegende Verfahren haben sich als Trägermaterialien insbesondere Kieselgele, Kieselgur, aktivierte und/oder calzinierte Tonerden, γ - Al_2O_3 und Aluminiumoxid-Xerogele als geeignet gezeigt.

Bei Kieselgur z.B. handelt es sich um eine in der Natur vorkommende amorphe Kieselsäure fossilen Ursprungs, die auch als Diatomeenerde, Bazillarienerde oder Diatomit bezeichnet wird. Das ebenfalls als Trägermaterial geeignete Aluminiumoxid wird allgemein in drei Klassen untergliedert, nämlich in die α -Modifikation, in die

sogenannte γ -Formen und in Sonderformen. Als γ -Formen werden alle zwischen 400 und 1 000 °C auftretenden thermodynamisch instabilen Al_2O_3 -Formen bezeichnet, die auch unter der Bezeichnung "nicht-stöchiometrische Aluminiumhydroxide" in Bezug auf die an der Oberfläche vorhandenen OH^- -Gruppen bekannt sind. Aktivkohlen sind
5 industriell hergestellte und problemlos zu handhabende Kohlenstoff-haltige Produkte, die eine poröse Struktur und eine große innere Oberfläche besitzen. Aus diesem Grund können sie ein sehr breites Spektrum von Substanzen adsorbieren, d.h. Moleküle an ihrer inneren Oberfläche festhalten. Das Porenvolumen von Aktivkohlen ist im allgemeinen größer als 0,2 mL/g und die innere Oberfläche ist $> 400 \text{ m}^2/\text{g}$. Ihre
10 Porenweite erstreckt sich von 0,3 bis zu einigen 1 000 nm.

Um ein möglichst breites Spektrum der zu adsorbierenden Aromastoffe abzudecken, sieht die Erfindung vor, Trägermaterialien zu verwenden, die eine spezifische Oberfläche zwischen 0,1 und 1 000 m^2/g aufweisen, wobei Oberflächen bevorzugt
15 werden, die zwischen 50 und 500 m^2/g betragen. Bevorzugt weisen die Trägermaterialien eine große spezifische Oberfläche auf und insbesondere eine spezifische Oberfläche von mindestens 1, mehr bevorzugt mindestens 10 und noch mehr bevorzugt mindestens 100 m^2/g auf.

20 Als ebenfalls bevorzugt sind Trägermaterialien anzusehen, die eine Porengröße zwischen 0,3 und 5 000 nm aufweisen, bevorzugt zwischen 1 und 1 000 nm und noch mehr bevorzugt zwischen 10 und 100 nm.

Im Hinblick auf die Teilchengröße sind im Rahmen des erfindungsgemäßen
25 Verfahrens Trägermaterialien besonders geeignet, deren Teilchengrößen pro Einzelpartikel $\geq 10 \text{ }\mu\text{m}$ sind, insbesondere $\geq 20 \text{ }\mu\text{m}$ und noch mehr bevorzugt $\geq 50 \text{ }\mu\text{m}$.

Hinsichtlich des Wassergehaltes der Trägermaterialien ist das vorliegende Verfahren
30 keinen Einschränkungen unterworfen, doch sollte der Wassergehalt vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 10 Gew.-%, bezogen auf das Trägermaterial, nicht übersteigen.

Wie bereits angedeutet, weist das vorliegende Verfahren insbesondere Vorteile bei der stabilen Aromatisierung von Getränken und hier insbesondere von Heißgetränken auf. In diesem Zusammenhang sieht die Erfindung auch eine Verfahrensvariante vor, bei der die Trägermaterialien mit leicht-flüchtigen Aromastoffen, vorzugsweise natürlichen Ursprungs, beladen verwendet werden.

Insgesamt empfiehlt es sich, für das beanspruchte Verfahren als Aromastoffe ätherische Öle, Citrusöle, Fruchtesenzen und Aromaextrakte einzusetzen, die natürlich auch in beliebigen Mischungen auf die Trägermaterialien aufgebracht werden können.

Seine Vorteile entfaltet das erfindungsgemäße Verfahren besonders gut, wenn die mit den Aromastoffen beladenen Trägermaterialien wässrigen Aufguss- oder Auszugsgetränken und hierbei vorzugsweise Tees zugesetzt werden. Dabei spielt die Temperatur der zu aromatisierenden Getränke im allgemeinen keine Rolle, jedoch gelingt die Aromatisierung in beeindruckend stabiler und homogener Art und Weise insbesondere bei Heißgetränken. Solche Heißgetränke liegen bevorzugt bei einer Temperatur $\geq 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, insbesondere $\geq 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ und noch mehr bevorzugt $\geq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ vor.

Hinsichtlich der Beladung der Trägermaterialien mit den später in den Getränken freizusetzenden Aromastoffen sieht die vorliegende Erfindung zwei Verfahrensvarianten vor, bei denen zum einen die Trägermaterialien zur Beladung mit den Aromastoffen in Aromastoff-haltige Flüssigkeiten eingetragen worden sind, was auch in Verbindung mit Rührvorgängen geschehen sein kann, oder aber bei denen die Trägermaterialien mit Aromastoff-haltigen Flüssigkeiten besprüht werden.

Für die beiden genannten Verfahrensvarianten haben sich als Vertreter von Aromastoff-haltigen Flüssigkeiten Prozesswässer besonders geeignet gezeigt, die aus der Aromenindustrie und hier vorzugsweise aus der Aromenextraktion, der Aromenaufbereitung und/oder Aromenverarbeitung stammen. Gleichmaßen gut geeignet als Aromastoff-haltige Flüssigkeiten sind aber natürlich auch Aromenkonzentrate.

Zwar entfalten die im Rahmen des vorliegenden Verfahrens beanspruchten Trägermaterialien ihre herausragenden Eigenschaften der konstanten und über längere Zeiträume stabilen Aromastoffabgabe ohne jegliche weitere Behandlung, jedoch ist es im Falle spezieller Anwendungen auch möglich, diese Trägermaterialien nach der

5 Beladung mit den Aromastoffen zu beschichten, was insbesondere gemeinsam mit funktionellen Materialien möglich ist. Diese funktionellen Beschichtungsmaterialien können bspw. Lebensmittel, Farbstoffe oder Süßungsmittel enthalten und sich vor der Freisetzung der Aromastoffe in der Getränkematrix auflösen.

10 Der Verwendung des beanspruchten Verfahrens zur stabilen Aromatisierung von Getränken ist prinzipiell keine Grenze gesetzt, weshalb die mit den Aromastoffen beladenen Trägermaterialien direkt den zu aromatisierenden Getränken zugesetzt werden können oder auch Getränkegrundstoffen beigemischt werden können, wie sie bspw. Instantpulver darstellen. Möglich ist es natürlich auch, die Trägermaterialien im

15 Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens funktionellen Einheiten, wie sie bspw. Teebeutel oder Brausepulver oder Brausetabletten darstellen, zuzusetzen. Insgesamt stellt das erfindungsgemäße Verfahren eine einfache Möglichkeit dar, um Getränke gleichmäßig und über einen längeren Zeitraum stabil und homogen mit reinen Aromanoten zu versetzen.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur stabilen Aromatisierung von Getränken mittels fester, Lösemittel-inerter und mit den Aromastoffen beladener, teilchenförmiger Trägermaterialien mit großer spezifischer Oberfläche, bei dem als Trägermaterialien anorganische Silicium-, Aluminium- und/oder Kohlenstoff-haltige Verbindungen der Reihe Silikate, Aluminiumoxide und Aktivkohlen eingesetzt

25 werden, die gegebenenfalls Wasseranteile aufweisen. Als besondere geeignete Trägermaterialien kommen Kieselgele, Kieselgur, aktivierte und/oder calcinierte Tonerde, γ - Al_2O_3 - und Alumoxid-Xerogele in Frage, die eine spezifische Oberfläche zwischen 0,1 und 1 000 m^2/g und eine Teilchengröße $\geq 10 \mu\text{m}$ besitzen sollten. Als

30 geeignete Porengrößen der Trägermaterialien werden solche angesehen, die zwischen 0,3 und 5 000 nm liegen. Geeignete Aromastoffe sind ätherische Öle, Citrusöle, Fruchtsenzen und Aromaextrakte, zu deren Beladung die Trägermaterialien in entsprechend Aromastoff-haltige Flüssigkeiten eingetragen oder mit diesen besprüht

- 8 -

werden. Mit diesem Verfahren lassen sich insbesondere Heißgetränke stabil über längere Zeiträume aromatisieren.

Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen die Vorteile des beanspruchten Verfahrens.

5

Beispiele

Beispiel 1 (Erfindung)

5 100 g Orangenöl (süß) wurden mit 30 g handelsüblichem Kieselgel 90 Minuten intensiv gerührt. Nach dem Absetzen des Kieselgels wurde das überständige Orangenöl dekantiert und das beladene Kieselgel solange zentrifugiert, bis kein Zentrifugat mehr auftrat.

Anschließend wurden 100 g Schwarztee-Pulver mit 5 g des beladenen Kieselgels
10 vermischt.

2 g dieser Mischung wurden in einer Tasse mit 200 ml kochendem Wasser überbrüht, kurz aufgerührt und 3 Minuten ziehengelassen. Nach dieser Zeit wurde das fertige Teegetränk dekantiert.

Der so aromatisierte Schwarztee besitzt eine besonders intensive, typische
15 Orangennote, er weist zudem keine "Ölaugen" auf und seine Aromanote ist auch über mehrere Stunden sensorisch erfassbar.

Beispiel 2 (Erfindung)

20 1,5 ml eines 5-fach mit Ethanol verdünnten, natürlichen Apfelaromaextrakts wurden auf 5 g handelsübliches Kieselgel aufgesprüht. Anschließend wurden 50 g Schwarztee-Pulver mit dem beladenen Kieselgel vermischt. 1,5 g dieser Mischung wurden in einer Tasse mit 200 ml kochendem Wasser übergossen, kurz aufgerührt
25 und 2 Minuten ziehengelassen. Anschließend wurde das fertige Teegetränk dekantiert.

Der erhaltene Apfelschwarztee enthält alle typischen und intensiven Noten eines Apfelaromas, das auch während der Abkühlphase und selbst 3 Stunden danach sensorisch erfassbar ist.

Beispiel 3 (Vergleich)

50 g Schwarztee-Pulver wurden mit 1,5 ml eines 5-fach mit Ethanol verdünnten
5 ethanolischen Apfelaromaextraktes besprüht. 1,5 g dieser Mischung wurden in einer
Tasse mit 200 ml kochendem Wasser übergossen, kurz aufgerührt und 2 Minuten
ziehengelassen. Anschließend wurde das fertige Teegetränk dekantiert.

Die im Moment des Aufbrühens noch feststellbare Apfelaromanote war im fertigen
10 Teegetränk nicht mehr sensorisch zu erfassen.

Ansprüche

1. Verfahren zur Aromatisierung von Getränken mittels fester, Lösemittel-inerter
5 und mit Aromastoffen beladener, teilchenförmiger Trägermaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass als Trägermaterialien anorganische Silicium-, Aluminium- und/oder Kohlenstoff-haltige Verbindungen der Reihe Silikate, Aluminiumoxide und Aktivkohlen, gegebenenfalls mit Wasseranteilen, eingesetzt werden.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Trägermaterialien Kieselgele, Kieselgur, aktivierte und/oder calzinierte Tonerden, γ -Al₂O₃ oder/und Aluminiumoxid-Xerogele eingesetzt werden.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass
15 Trägermaterialien verwendet werden, die eine spezifische Oberfläche zwischen 0,1 und 1 000 m²/g und bevorzugt 50 bis 500 m²/g aufweisen.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass
20 Trägermaterialien mit einer Porengröße zwischen 0,3 und 5 000 nm eingesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Trägermaterialien mit einer Teilchengröße $\geq 10 \mu\text{m}$ verwendet werden.
- 25 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägermaterialien mit leichtflüchtigen Aromastoffen, vorzugsweise natürlichen Ursprungs, beladen verwendet werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den
30 Aromastoffen um ätherische Öle, Zitrusöle, Fruchtessenzen und Aromaextrakte handelt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die beladenen Trägermaterialien wässrigen Aufguss- oder Auszugstränken und vorzugsweise Tees zugesetzt werden.
- 5 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägermaterialien zur Beladung mit den Aromastoffen in Aromastoff-haltige Flüssigkeiten eingetragen worden sind.
- 10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägermaterialien zur Beladung mit den Aromastoffen mit Aromastoff-haltigen Flüssigkeiten besprüht werden.
- 15 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Aromastoff-haltigen Flüssigkeiten um Prozesswässer aus der Aromenindustrie und vorzugsweise aus der Aromenextraktion, Aromenaufbereitung und/oder Aromenverarbeitung oder um Aromenkonzentrate handelt.
- 12.